

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力体内に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C01F 7/14, B01J 32/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/03783
		(43) 国際公開日 1999年1月28日(28.01.99)

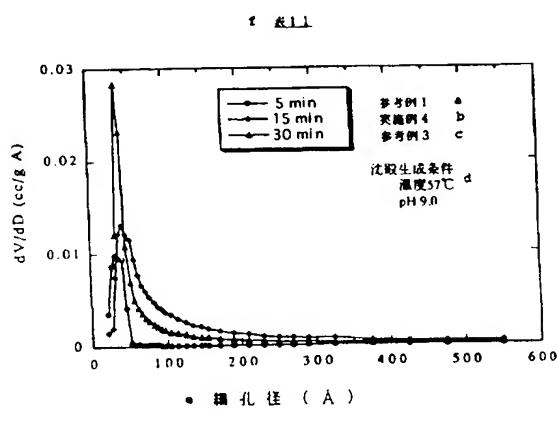
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03174	(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1998年7月15日(15.07.98)	
(30) 優先権データ 特願平9/203914 1997年7月15日(15.07.97) JP	(添付公開書類 国際調査報告書)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 塚田高行(TSUKADA, Takayuki)[JP/JP] 中村博幸(NAKAMURA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー一 Saitama, (JP)	
(74) 代理人 弁理士 川北喜十郎, 外(KAWAKITA, Kijuro et al.) 〒160-0022 東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo, (JP)	

(54)Title: PSEUDOBEOHMITE POWDER FOR CATALYST CARRIER AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

(54)発明の名称 触媒担体用擬ベーマイト粉末及びその製造方法

(57) Abstract

An aluminum salt solution and an alkali aluminate solution are subjected to a neutralization reaction to produce a precipitate of a pseudobohemite powder. The neutralization reaction is carried out under conditions of a reaction temperature of 55 to 71 °C, a pH value of 8.5 to 9.5, and a liquid feed time of 7 to 25 min. The resultant pseudobohemite has a volume of pores with diameters of 20 to 600 Å ranging from 0.8 to 1.8 cc/g as measured by the nitrogen adsorption method and the maximum value of the change ratio of the pore volume to the pore diameter, dV/dD , of at most 0.018 cc/g.Å as determined by the BJH method. The use of this pseudobohemite can realize the preparation of a hydrorefining catalyst carrier that has a sharp pore diameter distribution and, when immersed in a catalyst solution, is less likely to cause a lowering in strength.



a ... Reference Ex. 1

Temp :
pH: 9.0
a ... Pore diameter (Å)
f ... Table_11

(57)要約

アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液を中和反応させて擬ベーマイト粉末を沈澱生成させる。中和反応は、反応温度55~71°C、pH8.5~9.5、送液時間7~25分間の範囲の条件下で行う。得られた擬ベーマイトは窒素吸着法により測定して、細孔径20~600オングストロームに渡る細孔の細孔容積が0.8~1.8cc/gの範囲にあり、BJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率dV/dDの最大値が0.018cc/g・オングストローム以下である。この擬ベーマイトを用いると、シャープな細孔径分布を有し且つ触媒溶液含浸時における強度低下が少ない水素化精製用触媒担体を製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LE スリランカ	SI フローニア
AM アルゼンチン	FR フランス	LR リベリア	SK フローラニア
AT オーストリア	GA ガーナ	LS レバノン	SL フローランド
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN フローラル
AZ アゼルバイジャン	GD グリーンランド	LU ルクサンブルグ	SZ フラジーノ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE ジャпон	LV ラトヴィア	TD チャーチ
BB バルバドス	GH ギニア	MC モナコ	TG チュニギー
BE ベルギー	GM ギニアビサウ	MD モンゴル	TJ タジキスタン
BFF ベルギー・マダガスカル	GN ギニアビサウ	MG マダガスカル	TM ドルカニスタン
BG ベルギー	GW ギニアビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR ドルニダント・トバコ
BH ベラルーシ	GR ギリシャ	共和国	TT ドリニダント
BR ブラジル	HR ハンガリー	ML マルタ	UA ドリニダント
BY ベルギー	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ドリニダント
CA 大韓民国	ID インドネシア	MR モーリタニア	US ドリニダント
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ドリニダント
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ドリニダント
CH スイス	IN インド	ME ニジエール	YU ドリニダント
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC ラトビア	SE スウェーデン	
ES スペイン	LT リヒテンシュタイン	SG シンガポール	

明 細 書

触媒担体用擬ベーマイト粉末及びその製造方法

技術分野

本発明は、水素化精製用触媒担体を製造するために使用される擬ベーマイト原料粉末及びその製造方法に関し、さらに詳細には、細孔径分布がシャープで且つ触媒金属塩溶液の含浸工程における強度低下を抑制することができる触媒担体を製造するための擬ベーマイト原料粉末及びその製造方法並びに該粉末より製造された水素化精製用触媒のための触媒担体に関する。

背景技術

水素化精製に用いられる触媒は、典型的には多孔性アルミナ担体に周期律表第 VIa 族及び第 VIII 族の活性金属を担持させることによって調製される。かかるアルミナ担体は、活性金属を均一に分散させるために大きな表面積を有することが必要であり、そのためには直径が数十から数百オングストロームの範囲にあるメソポアと呼ばれる細孔の容積が大きいことが望ましい。一方、触媒細孔内部の活性表面へ反応物が到達するとともに、反応生成物がそこから離脱するためには特定の大きさの細孔径を有することも要求される。これらの要求を満足するには、細孔径のみならず細孔径分布を反応物に応じて調整しておくことが重要である。

例えば、常圧残渣油あるいは減圧軽油を触媒で分解処理する場合、分解反応時に大きな分子量の油が分解し、触媒（触媒担体）の細孔を閉塞することにより触媒の活性を低下させる。このため、かかる常圧残渣油あるいは減圧軽油の処理には、それらの被処理油の分子量に応じた特定の細孔径範囲にピークを示

従来、水素化精製用触媒を製造する際、原料油種、反応条件、触媒粒子径等を考慮して触媒担体の細孔径分布を選定することにより、触媒活性を長期間維持することができるようになっている。かかる細孔径分布を調整する方法として、例えば、水不溶性有機重合体の微粉末、アルコール、カルボン酸、ケトン等の水溶性有機溶剤あるいは高級アルコール、高級アルキルアミン等の界面活性剤等を、アルミナ原料粉体への添加剤として加える方法が知られている。添加物は微粉状の耐火性無機酸化物または水酸化物を成形した後、乾燥、焼成することによって除去される。また、成形、乾燥または焼成された担体あるいは触媒を、熱水、酸または金属塩の水溶液、水蒸気などで処理することによって触媒担体の細孔径分布を調整する方法も提案されている。

しかしながら、上記方法を用いても、減圧軽油、常圧残渣油の処理等の用途に最適な細孔径分布を有する触媒担体を得ることが困難であり、さらには得られた触媒の触媒活性を長期間維持することができないという問題があった。

ところで、アルミナ担体を製造するには、擬ベーマイト粉末に酸やアルカリ等の解膠剤を添加して混練し、ペレット状に成形した後、乾燥及び焼成する方法が採用されている。この方法において、アルミナ担体の細孔径を調節するために、成形した擬ベーマイト粉末を焼成する際に温度などの焼成条件を変える方法が知られている。しかしながら、担体の最終的な細孔径分布は原料の擬ベーマイト粉末及び混練成形物の細孔径分布によってほぼ決定されるため、焼成温度や焼成雰囲気の変更のみでは、特定の細孔径範囲に属する細孔の細孔容積を大きくするような制御は困難である。

焼成以外の工程で細孔径分布を調節可能な工程として、擬ベーマイト粉末の混練工程が考えられる。混練により、特定の細孔径の細孔容積が大きな細孔径分布を得るためにには、擬ベーマイト粉末の1次粒子、2次粒子の大きさと粉の解膠性が重要な因子となる。擬ベーマイト粉末によっては、解膠性が悪く、酸やアルカリでは解膠できず、細孔径分布がブロードなアルミナ担体となってしま

まうことがある。このため、シャープな細孔径分布のアルミナ担体を得るためには解膠性の良い擬ベーマイト粉末を用いる必要がある。

特公平6-8174号は、ヒドロキシカルボン酸の存在下でアルミニウム鉱酸塩水溶液にアルミン酸アルカリ溶液を添加してスラリーを得た後、さらにアルミニウム鉱酸塩水溶液とアルミン酸アルカリ溶液を同時に添加して水酸化アルミニウムの沈澱を2段階に分けて生成させる擬ベーマイトの製造方法を開示している。この公報では、得られた擬ベーマイト粉末は解膠性に優れ、それを触媒担体用原料として用いることによってシャープな細孔径分布を有するアルミナ担体を製造することができると報告している。しかしながら、特開平8-10627号に示されているように、解膠性が良好な擬ベーマイト粉末から調製した細孔径分布のシャープな担体は水安定性が低いため、触媒金属溶液を含浸させる工程で強度低下が生じるという新たな問題が生じる。

本発明の目的は、細孔径60～120オングストローム、特にこの範囲内の特定の細孔径範囲の細孔容積が大きくなるような、シャープな細孔径分布を有し且つ触媒金属塩溶液に含浸する時に強度低下が少ないアルミナ触媒担体を製造するための擬ベーマイト粉末を提供することにある。また、本発明の更なる目的は、かかる擬ベーマイト粉末を原料粉末として用いて特定の沸点範囲の石油留分の脱硫及び／または脱窒素等の水素化精製処理に好適な水素化精製用触媒担体を提供することにある。

発明の開示

本発明者は、擬ベーマイト粉末の細孔径分布について検討した結果、細孔容積が大きいがしかし細孔径分布がブロードである擬ベーマイト粉末を原料粉として用いることにより、所望の石油留分の沸点範囲に対応したシャープな細孔

孔径分布を持つ擬ベーマイト粉末を用いるという当業界の常識を覆すものであ

り、今後の触媒担体の製造技術として極めて有用となるであろう。

本発明の第1の態様に従えば、アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液を中和反応させることによって触媒担体用擬ベーマイト粉末を製造する方法において、上記中和反応における反応温度を55～71°C、好ましくは、57～70°C、pHを8.5～9.5、溶液送液時間を6～28分間、好ましくは、7から25分間の範囲の下で擬ベーマイトを沈殿させることを特徴とする触媒担体用擬ベーマイト粉末の製造方法が提供される。本発明の方法を用いることにより、i) 窒素吸着法により測定して細孔径20～600オングストロームの範囲にて細孔容積が0.8～1.8cc/gとなるような大きな細孔容積を有し、ii) 細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が0.018cc/g・オングストローム以下であるようなブロードな細孔径分布を有する擬ベーマイト粉を容易に製造することができる。これらの特徴i)及びii)を有する擬ベーマイト粉を原料粉として用いれば、細孔径60～120オングストローム、特にこの範囲内の特定の細孔径範囲、例えば、細孔径60～90オングストロームまたは細孔径85～120オングストロームに属する細孔の細孔容積が大きい細孔径分布を有する水素化精製用の触媒担体を極めて容易に製造することができる。

本発明の製造方法において、上記アルミニウム塩溶液及びアルミン酸アルカリ溶液として、硫酸アルミニウム溶液及びアルミン酸ナトリウムをそれぞれ用いるのが好ましい。上記送液時間は、6～28分間、より詳細には、約57°Cでは12～25分間、約65°Cでは10～20分間、約70°Cでは7～15分間であることが好ましい。なお、本明細書において「送液時間」とは、アルミニウム塩溶液及びアルミン酸アルカリ溶液を反応槽に送液開始する時から送液終了までの時間を意味する。

本発明の第2の態様に従えば、水素化精製用触媒担体の製造原料である擬ベーマイト粉末において、窒素吸着法により測定して、細孔径20～600オン

ゲストロームに渡る細孔の細孔容積が0.75～1.8cc/gの範囲にあり、細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が0.018cc/g・オングストローム以下であることを特徴とする触媒担体用擬ベーマイト粉末が提供される。上述したように、この性状の擬ベーマイト粉末を原料粉として用いることにより、細孔径60～120オングストロームにおける細孔容積が大きい細孔径分布を有し且つ水安定性に優れた水素化精製用の触媒担体を極めて容易に製造することができる。

本明細書における「細孔径分布」は、窒素(N_2)吸着法で測定し、BJH法により求めたものである。窒素吸着法は、多孔質体の細孔容積を、細孔中に窒素を吸着させることによって測定する方法であり、当業界ではよく知られた方法である。吸着時に細孔容積を求める方式と離脱時に細孔容積を求める方式があるが、後者の方が一般的であり、本明細書において窒素吸着法でという場合には、窒素が離脱する時に測定された結果を意味するものとする。

BJH法は、窒素吸着法を用いて(液体)窒素を多孔質体に吸着させるときあるいは離脱させるときに適用した窒素の相対圧力の下で、細孔内に吸着された窒素吸着量から吸着等温線または脱離等温線を求め、これから細孔分布などを求める手法である。この手法もまた当業界では知られており、例えば、E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda著、Journal of the American Chemical Society, vol. 73 p. 373 (1951)に詳細に開示されている。本国際出願で指定された指定国の法令で許されるならば、当該文献の開示を援用して本文の記載の一部とする。

BJH法では、試料である多孔質体に、窒素の相対圧力 $P/P_0 = (窒素ガスの蒸気圧)/(冷却温度での窒素ガスの飽和蒸気圧)$ を種々の圧力で適用し、

は、所定の細孔径の範囲内でサンプリングされる細孔径、即ち、ターゲットに

なる複数の相対圧力の値が等間隔であり且つ多い方がよい。本明細書においてBJH法を用いて細孔径分布を求める場合には、細孔径20～100オングストロームの範囲内で8点以上、好ましくはほぼ等しい間隔でサンプリングすることとする。このように規定することにより細孔径分布、特に細孔容積に対する細孔直径に対する変化率は比較的正確に求めることができる。

本発明の実施例では、相対圧力0.9902, 0.9802, 0.9751, 0.9665, 0.9596, 0.9549, 0.9491, 0.9416, 0.9314, 0.9263, 0.9205, 0.9136, 0.9054, 0.8956, 0.8835, 0.8684, 0.8593, 0.8490, 0.8371, 0.8233, 0.8070, 0.7876, 0.7642, 0.7354, 0.6903, 0.6532, 0.5929, 0.4618, 0.3359, 0.2000, 0.1200, 0.0550をターゲットとして、離脱側の測定で細孔径分布を求めている。かかる相対圧力の範囲で、細孔径の範囲としては20～600オングストロームの範囲を測定する。かかる細孔径分布を有する擬ベーマイト粉末を、混練、成型及び焼成することにより水素化精製用触媒に好適なシャープな細孔径分布を有する触媒担体を製造することができる。

本発明の第3の態様に従えば、上記本発明の擬ベーマイト粉末を用いて製造された水素化精製用アルミナ触媒担体が提供される。この水素化精製用アルミナ触媒担体は、石油留分中の200～360°Cの沸点を持つ留分、例えば、減圧軽油の脱硫及び脱窒素を目的とする触媒担体として用いるためには、容積平均細孔径が、例えば、60～120オングストロームであり、細孔径20～600オングストロームの細孔の細孔容積が0.3～1.0cc/gであり、細孔径60～90オングストロームにおける細孔の細孔容積が0.3～0.7cc/gであることが望ましい。または、50%留出温度が450°C以上の石油留分、例えば、常圧残渣油の脱硫のための触媒担体に好適な触媒担体として用いるために、例えば、平均細孔径が60～120オングストロームであり、細孔径2

0～600 オングストローム以下の細孔の細孔容積が 0.3～1.0 cc/g で
あり、細孔径 85～120 オングストロームの範囲の細孔容積が 0.3～0.7 cc/g であることが望ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1～3 において製造した擬ベーマイトの細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 1)である。

図 2 は、実施例 4～6 及び参考例 1～4 において製造した擬ベーマイトの細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 2)であり、反応温度は 57°C の場合を示す。

図 3 は、実施例 7～9 及び参考例 5, 6 において製造した擬ベーマイトの細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 3)であり、反応温度は 65°C の場合を示す。

図 4 は、実施例 10～12 及び参考例 7, 8 において製造した擬ベーマイトの細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 4)であり、反応温度は 70°C の場合を示す。

図 5 は、参考例 9～12 において製造した擬ベーマイトの細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 5)である。

図 6 は、実施例 1～3 の擬ベーマイトを用いて製造したアルミナ担体の細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔径 85～120 オングストロームにおける細孔容積並びに水安定性の試験結果を示した表(表 6)である。

実施例 1～3 の擬ベーマイトを用いて製造したアルミナ担体の細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔容積及び細孔直径に対する変化率の最大値を中和反応条件とともに示した表(表 1)である。

径 60～90 オングストロームにおける細孔容積並びに水安定性の試験結果を示した表(表 7)である。

図8は、実施例7～9及び参考例5, 6の擬ペーマイトを用いて製造したアルミナ担体の細孔径20～600オングストロームにおける細孔容積及び細孔径60～90オングストロームにおける細孔容積並びに水安定性の試験結果を示した表(表8)である。

図9は、実施例10～12及び参考例7, 8の擬ペーマイトを用いて製造したアルミナ担体の細孔径20～600オングストロームにおける細孔容積及び細孔径60～90オングストロームにおける細孔容積並びに水安定性の試験結果を示した表(表9)である。

図10は、参考例9～12の擬ペーマイトを用いて製造したアルミナ担体の細孔径20～600オングストロームにおける細孔容積及び細孔径60～90オングストロームにおける細孔容積並びに水安定性の試験結果を示した表(表10)である。

図11は、実施例4及び参考例1, 3で得られた擬ベーマイト粉末の細孔径分布を示すグラフである。

図12は、原料となる擬ベーマイトを調製する際の反応温度と送液時間（沈殿生成時間）の変化に対して得られたアルミナ担体の特性を評価したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の擬ベーマイト粉末は、アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液との中和反応により製造することができる。アルミニウム塩は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の種々の任意のアルミニウム塩を用いることができる。このうち、硫酸アルミニウム及び塩化アルミニウムは安価であるために好ましい。アルミニウム塩は、単独で用いても、2種以上のアルミニウム塩を組み合わせて用いてもよい。アルミン酸アルカリは、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等の任意のアルミン酸アルカリを用いることができ、入手の容易さ及び安価であることからアルミン酸ナトリウムが

好ましい。アルミニン酸アルカリについても、単独で用いてもあるいは2種以上のアルミニン酸アルカリを組み合わせて用いてよい。

沈殿を形成する中和反応の条件は、反応槽内の中和溶液の温度（反応温度）が55～71°Cであり、pHが8.5～9.5であるように調整することが好ましい。中和溶液の温度が55°C未満では沈殿した粒子が強固に凝集してしまい、熟成及び乾燥工程を経て得られた粉体の細孔容積が小さくなるため好ましくない。また、反応槽内の溶液温度が71°Cを超えると粒子径の大きなバイヤライト相が折出し、比表面積が小さくなるため好ましくない。pHが8.5未満であると、得られる擬ベーマイトの細孔容積が小さくなり、pHが9.5を超えると比表面積の小さなバイヤライト相が発生するため好ましくない。また、中和沈殿槽に供給する反応物の濃度は、形成された固体物（沈殿）の濃度（最終濃度）が1～5モルの範囲内に維持されるように調節するのが好ましい。

中和による沈殿形成時には、常に同一pHにおいて沈殿を生成させるという理由からアルミニウム塩溶液及びアルミニン酸アルカリ溶液の両者を同時に添加することが望ましい。送液時間は、6～28分間が好ましい。6分未満であると、得られる擬ベーマイト粉末の細孔容積が0.75cc/g未満となり、得られる担体の細孔容積が小さくなる。また、送液時間が28分を超えると、BJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が0.018cc/g・オングストロームを超えてベーマイトの細孔径分布に望ましくないシャープなピークを発生させてしまう。より好ましくは、7～25分間である。さらに好ましくは、約57°Cでは約12～25分間、約65°Cでは10～20分間、約70°Cでは7～13分間である。

沈殿形成後に、中和溶液を熟成するのが望ましい。この熟成工程で擬ベーマ

イトの細孔容積が小さくなる。熟成が終了した後、濾過により擬ベーマイトと液

体を分離する。分離後、水を用いて擬ベーマイト粒子表面に吸着している副生成物である硫酸ナトリウムまたは塩化ナトリウム等を洗浄して除去した後、スプレードライヤー等の乾燥装置を用いて乾燥する。乾燥温度は特に限定しないが、乾燥温度が高すぎると得られた擬ベーマイトが γ -アルミナへ相転移するため好ましくない。

このようにして製造された擬ベーマイト粉は、窒素吸着法で測定した細孔容積、例えば、細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔の細孔容積が、0.75～1.8 cc/g の範囲にあり、細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が 0.018 cc/g・オングストローム以下である。

上記細孔径分布を有する擬ベーマイト粉末を、後述するように原料として用いてアルミナ担体を製造することにより、アルミナ触媒担体の容積平均細孔径を 60～120 オングストロームの範囲内で容易に制御することができ、特定の範囲の細孔容積が大きい（シャープな）細孔径分布のアルミナ触媒担体を容易に得ることができ、さらにアルミナ触媒担体の触媒金属塩溶液含浸時における強度低下を抑制することができる。

以下に、得られた擬ベーマイト粉末を用いてアルミナ触媒担体を製造する操作を説明する。得られた擬ベーマイトをニーダー等を用いて混練する。通常、混練時には解膠剤として酸あるいはアルカリを加えその後、成型可能な水分量とするために水を添加して混練を行う。かかる酸性溶液及びアルカリ性溶液として、アルミナ原料粉を解膠する能力のあるものが用いられる。酸性溶液として、例えば、硝酸、硫酸、塩酸等の無機酸や、酢酸、クエン酸、しゅう酸等の有機酸を使用することができる。特に、硝酸及び有機酸は、後の焼成工程において全て蒸発し残留物を残さないために好ましい。また、アルカリ性溶液として、アンモニア、水酸化テトラプロビルアンモニウム等の水酸化第 4 級アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルミニン酸ナトリウム等を使用することができる。このうち、アンモニア及び水酸化第 4 級アンモニウムは、

後の焼成工程において蒸発するために特に好ましい。

本発明の擬ベーマイトを用いると、触媒担体の細孔径 60～120 オングストロームの範囲にシャープな細孔分布を形成できる。この理由について、発明者は次のように考えている。例えば、従来技術で説明したような解膠性が十分でない擬ベーマイトであって、40 オングストローム付近のピークが高い擬ベーマイトを混練すると、混練前に比べて、その 40 オングストローム付近のピークはそのまま残り、200 オングストローム以上の大きさの細孔が減り、60～120 オングストロームの範囲にもう一つのピークが現れる。このような細孔径分布を有する混練物を焼成するとバイモーダルまたはブロードな細孔径分布の担体となる。一方、本発明の擬ベーマイト粉でも、やはり混練により、分布の担体となる。一方、本発明の擬ベーマイト粉でも、やはり混練により、分布の担体となる。一方、本発明の擬ベーマイト粉でも、やはり混練により、分布の担体となる。

上記混練された擬ベーマイトは、一般に、成型器により適当な大きさ及び形状に成形される。次いで、成形体は乾燥器にて、例えば、80～150°C の温度で数十分から一昼夜乾燥された後、焼成炉で、例えば、400～1000°C の温度で焼成される。こうして、特定の範囲の細孔径の細孔容積が大きいシャープな細孔径分布を有するアルミナ触媒担体を得ることができる。アルミナ触媒担体の平均細孔の調整は、混練時に添加する解膠剤の種類や濃度あるいは混練時間によって任意に制御することができる。

以下に本発明の擬ベーマイト粉末の製造方法の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

内容積150リットルの中和沈殿槽に75リットルの水を加えた後、水温が57°Cになるように加熱した。次いで、中和沈殿槽に、57°Cに加熱した1M濃度のアルミニン酸ナトリウム水溶液を約1.8リットル/分の送液速度で送液とともに57°Cに加熱した0.5M濃度の硫酸アルミニウム水溶液を送液した。硫酸アルミニウム水溶液の送液速度は、混合溶液のpHが9.0で一定となるように微調節した。両溶液の送液の間、沈澱生成が起り、沈澱生成時の溶液の温度を57°Cに維持した。アルミニン酸ナトリウム水溶液及び硫酸アルミニウム水溶液の送液を送液開始から17分で終了し、温度を57°Cに維持したまま攪拌して1時間熟成させた。熟成後、得られたスラリーを濾過し、洗浄して固形分を得た。固形分を、スプレードライヤーにて入口/出口温度200°C/100°Cで乾燥して粉末を得た。乾燥した粉末をX線回折により解析した結果、擬ベーマイトであることが確認された。

こうして得られた擬ペーマイト粉末の各細孔径範囲の細孔容積を窒素吸着法により測定した。この際、相対圧 0.9902, 0.9802, 0.9751, 0.9665, 0.9596, 0.9549, 0.9491, 0.9416, 0.9314, 0.9263, 0.9205, 0.9136, 0.9054, 0.8956, 0.8835, 0.8684, 0.8593, 0.8490, 0.8371, 0.8233, 0.8070, 0.7876, 0.7642, 0.7354, 0.6903, 0.6532, 0.5929, 0.4618, 0.3359, 0.2000, 0.1200, 0.0550 をターゲットとして、窒素を吸着させる際ではなく、脱離させる際の測定結果を用いて細孔径分布を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

表1には、細孔径20～600オングストロームにおける細孔の細孔容積及びBJH法により求めた細孔容積(V)の細孔直径(D)に対する変化率 dV/dD の最大値を、沈殿生成時の溶液温度及びpH並びにアルミニン酸ナトリウム水溶液及び硫酸アルミニウム水溶液の沈殿生成時間とともに示した。なお、表中、「沈殿生成時間」は、反応液の送液時間を意味する。

実施例 2

反応（沈殿生成）時の溶液温度を 65°C に調節した以外は、実施例 1 と同様の条件にて擬ベーマイト粉末を得た。得られた擬ベーマイト粉末の細孔径 20 ~ 600 オングストロームの細孔の細孔容積及びBJH 法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率 dV/dD の最大値を表 1 に示す。

実施例 3

反応（沈殿生成）時の溶液温度を 70°C に調節し、送液速度を 3.0 リットル/分になるように変えて送液を 10 分間で終了した以外は、実施例 1 と同様の pH 9.0 の条件にて擬ベーマイト粉末を得た。得られた擬ベーマイト粉末の細孔径 20 ~ 600 オングストロームの細孔の細孔容積及び BJH 法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を表 1 に示す。

実施例 4 ~ 6 及び参考例 1 ~ 4

反応時の溶液温度を 57°C に調節し、送液速度を 0.8 ~ 6.0 リットル/分になるように変えて送液時間をそれぞれ 5 分間（参考例 1）、10 分間（参考例 2）、15 分間（実施例 4）、20 分間（実施例 5）、25 分間（実施例 6）、30 分間（参考例 3）、35 分間（参考例 4）で終了した以外は、実施例 1 と同様の pH 9.0 条件で擬ベーマイト粉末を得た。

実施例 1 と同様にして、細孔径 20 ~ 600 オングストロームの細孔のトータルの細孔容積及び細孔容積の細孔直径に対する変化率を BJH 法により求めた。さらに、送液時間の変化に対する擬ベーマイト粉末の細孔径分布の関係を、実施例 4 並びに参考例 1 及び 3 の結果について、図 11 のグラフに示した。グラフより、送液時間が 30 分間である場合には、細孔径約 40 ~ 60 オングストロームより、送液時間が 30 分間である場合には、細孔径約 40 ~ 60 オングストロームより、

する変化率の最大値が 0.018 (cc/g · A) 以下であることがわかる。

また、実施例4～6及び参考例1～4で得られた擬ベーマイト粉末の細孔径20～600オングストロームにおける細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値を、反応条件とともに表2に示す。

実施例7～9及び参考例5～6

反応時の溶液温度を65°Cに調節し、送液速度を1.2～6.0リットル/分になるように送液時間を5分間(参考例5)、10分間(実施例7)、15分間(実施例8)、20分間(実施例9)、25分間(参考例6)の5種類の時間で終了した以外は、実施例1と同様のpH9.0の条件にて擬ベーマイト粉末を得た。各沈澱生成時間で得られた擬ベーマイト粉末の細孔径20～600オングストロームの細孔の細孔容積及びBJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値をそれぞれ表3に示す。

実施例10～12及び参考例7～8

反応時の溶液温度を70°Cに調節し、送液時間を5分間(参考例7)、7分間(実施例10)、10分間(実施例11)、15分間(実施例12)、20分間(参考例8)の5種類で終了するように、アルミニン酸ナトリウム水溶液の送液速度を変更(1.5～6.0リットル/分の範囲)した以外は実施例1と同様に、混合溶液のpHが9.0一定となるように調節して擬ベーマイト粉末を得た。各実施例、参考例で得られた擬ベーマイト粉末の細孔径20～600オングストロームに渡る細孔の細孔容積及びBJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値をそれぞれ表4に示す。

参考例9

反応時の溶液温度を53°Cに調節し、送液速度を1.5リットル/分になるように変更して送液を終了した以外は、実施例1と同様に混合溶液のpHが9.0一定となるように調節して擬ベーマイト粉末を得た。この擬ベーマイト粉末の細孔径20～600オングストロームの範囲の細孔容積及びBJH法により

求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値をそれぞれ表5に示す。

参考例10

反応時の溶液温度を72°Cに調節し、送液速度を3.0リットル/分になるよう変更して送液を終了した以外は、実施例1と同様に混合溶液のpHが9.0一定となるように調節して擬ベーマイト粉末を得た。この擬ベーマイト粉末の20~600オングストロームの範囲の細孔容積及びBJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値をそれぞれ表5に示す。

参考例11~12

送液速度を1.5リットル/分、混合溶液のpHを8.0または9.7で一定となるように調節した以外は、実施例1と同様にして擬ベーマイト粉末を得た。各参考例で得られた擬ベーマイト粉末の20~60オングストロームの範囲の細孔容積及びBJH法により求めた細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値をそれぞれ表5に示す。

表1、2及び図11のグラフから明らかなように、57°Cにおいて送液時間が30分間以上では、20~600オングストロームの範囲の細孔容積が小さく、細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が大きくなってしまう（参考例3、4）。一方、送液時間が5分間以下では細孔径20~600オングストロームの範囲の細孔容積が極めて小さい粉となる（参考例1）。

また、表1及び3から明らかなように、溶液温度が65°Cにおいて（実施例7~9及び参考例5、6）、送液時間が25分間以上では、細孔径20~600オングストロームの範囲の細孔容積が小さく、細孔容積の細孔に対する変化率の最大値が大きくなってしまう（参考例6）。一方、送液時間が5分間以下

また、表1及び4から明らかなように、溶液温度が70°Cにおいて（実施例10～12及び参考例7, 8）、送液時間が20分間以上（参考例8）では、細孔径20～600オングストロームの範囲の細孔容積が小さく、細孔容積の細孔に対する変化率の最大値が大きくなってしまう。一方、送液時間が5分間以下（参考例7）では細孔径20～600オングストロームの範囲の細孔容積が小さい粉となる。

上記例において、細孔径20～600オングストロームにおける細孔の細孔容積が0.75～1.8cc/gの範囲にあり且つ d_v/dD の最大値が0.018cc/g・オングストローム以下の擬ベーマイト粉が得られた例を実施例として表わし、そうでない場合には参考例として表わした。

〔アルミナ担体の作製〕

実施例1～12及び参考例1～12で得られた擬ベーマイト粉を、それぞれニーダー中で混練した。硝酸を解膠剤として添加して混練し、固形分濃度約50%のドウを得た。これを双腕式押出機で押し出し成形した後、130°Cで乾燥し、600°Cで1時間焼成してアルミナ担体を得た。

なお、実施例1～3で得られた擬ベーマイト粉は、減圧軽油の脱硫及び脱窒素を目的とする触媒担体を製造するために用いた。すなわち、これらの擬ベーマイトの混練工程において、解膠剤及び混練時間を調整して、得られる担体の細孔径85～120オングストロームの範囲の細孔容積が大きくなるようにした。一方、実施例4～9及び参考例1～12で得られた擬ベーマイト粉は、常圧残渣油の脱硫のための触媒担体を製造するために用いた。すなわち、これらの擬ベーマイトの混練工程において、解膠剤及び混練時間を調整して得られる担体の細孔径60～90オングストロームの範囲の細孔容積が大きくなるようにした。

得られたアルミナ担体の特定の細孔径範囲（20～600オングストローム、60～90オングストローム及び85～120オングストローム）の細孔容積

をマイクロメリティックス社製 A S A P 2 4 0 0 にて窒素吸着法により測定した。測定結果を表 6～10 に示す。

また、得られたアルミナ担体に触媒金属溶液を含浸させる工程での強度低下を評価するために、長さ 5 mm 以上、直径約 0.79 mm (1/32 インチ) の担体 30 個を水に浸漬させて、割れなかった担体の数を数えた (水安定性)。この評価結果を表 6～10 に示す。実施例 1～12 の擬ベーマイト粉末で製造したアルミナ担体では割れが一つも発生しなかったが、参考例 1、2、5、7、9、11 の擬ベーマイト粉で製造したアルミナ担体では割れが約半分の数の担体で発生した。なお、表中、「中央細孔径」とは、容積平均細孔径を意味する。

また、図 12 に、原料となる擬ベーマイトを調製する際の反応温度と送液時間 (表中、沈殿生成時間) の変化に対する、得られたアルミナ担体の特性を評価したグラフを示す。グラフ中、○印はアルミナ担体の細孔径 60～90 オングストロームまたは細孔径 85～120 オングストロームにおいてシャープなピークが存在する細孔径分布を示し且つ水安定が良好な担体を示し、X 印は細孔径分布及び水安定性のいずれかまたは両方が満足できなかった担体を示す。このグラフより、水素化精製用触媒担体の製造原料となる擬ベーマイトの中和反応における好適な送液時間は、中和反応温度により若干変化することがわかる。そして、グラフ中、実線で囲んだエリア内で、送液時間及び中和反応温度を選択すれば、水素化精製用触媒担体の製造に極めて良好な擬ベーマイト原料粉末が得られることがわかる。

以上のことより、実施例 1～3 で得られた擬ベーマイト粉から製造したアルミナ担体は、85～120 オングストロームの範囲の細孔径の細孔容積が大きく且つその範囲内にシャープなピークを持つ細孔径分布を示すため、常圧残渣

ゲストコームの範囲の細孔径の細孔容積が大きく且つその細孔径範囲内にシャ

ープなピークが存在する細孔径分布を有するため、減圧軽油の脱硫・脱窒素触媒に好適な細孔構造を有していることがわかる。また、実施例1～9の擬ベーマイト粉から製造したアルミナ担体は、水安定性が高く触媒金属溶液含浸時における強度低下が少ない。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法で得られた擬ベーマイト粉末は、シャープな細孔径分布であり且つ水安定性に優れた水素化精製用触媒担体を製造するのに極めて好適な原料粉末となる。例えば、減圧軽油のような石油留分中の200～360°Cの沸点を持つ留分の脱硫及び脱窒素を目的とする触媒担体や、常圧残渣油のような50%留出温度が450°C以上の石油留分の脱硫を目的とする触媒担体に好適な材料となる。本発明の擬ベーマイト粉末から得られた水素化精製用触媒アルミナ触媒担体は、細孔径及び細孔径分布が水素化脱硫及び脱窒素等の水素化精製反応用に最適であるために、長期間に渡って触媒活性を維持することができる。

請求の範囲

1. アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液を中和反応させることによって触媒担体用擬ベーマイト粉末を製造する方法において、
上記中和反応における反応温度 55～71°C、pH 8.5～9.5、アルミニウム塩溶液及びアルミン酸アルカリ溶液の送液時間 6～28 分間にて擬ベーマイトを沈殿させることを特徴とする触媒担体用擬ベーマイト粉末の製造方法。
2. 上記反応温度が 57～70°C であり、上記送液時間が 7～25 分間であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。
3. 上記アルミニウム塩溶液が硫酸アルミニウム溶液であり、上記アルミン酸アルカリ溶液がアルミン酸ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。
4. 上記擬ベーマイト粉末の窒素吸着法により測定して、細孔径 20～600 オンゲストロームにおける細孔の細孔容積が 0.75～1.80 cc/g の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
5. 請求項 1 に記載の方法で製造された触媒担体用擬ベーマイト粉末。
6. 触媒担体の製造原料である擬ベーマイト粉末において、
窒素吸着法により測定して、細孔径 20～600 オンゲストロームにおける細孔の細孔容積が 0.75～1.80 cc/g の範囲にあり、細孔容積の細孔直径に対する変化率の最大値が 0.018 cc/g・オンゲストローム以下であることを特徴とする触媒担体用擬ベーマイト粉末。

請求項 6 に記載の触媒担体用擬ベーマイト粉
された値であることを特徴とする請求項 6 に記載の触媒担体用擬ベーマイト粉

末。

8. アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液との中和反応において、中和反応温度 55～71°C、pH 8.5～9.5、上記溶液の送液時間 6～28 分間にて得られた請求項 6 または 7 に記載の触媒担体用擬ベーマイト粉末。

9. 請求項 6 に記載の擬ベーマイト粉末を用いて製造された水素化精製用触媒のためのアルミナ触媒担体。

10. 細孔径 20～600 オングストロームにおける細孔の細孔容積が 0.5～1.0 cc/g であり、細孔径 60～90 オングストロームの細孔の細孔容積が 0.3～0.7 cc/g である請求項 9 に記載のアルミナ触媒担体。

11. 細孔径 20～600 オングストロームの細孔の細孔容積が 0.5～1.0 cc/g であり、細孔径 85～120 オングストロームの細孔の細孔容積が 0.3～0.7 cc/g である請求項 10 に記載のアルミナ触媒担体。

Fig. 1

表 1

実施例、参考例で得られた粉体の細孔容積と細孔容積の細孔直径に対する変化率の極大値

	実施例		
	1	2	3
温度 (°C)	57	65	70
pH	9.0	9.0	9.0
沈殿生成時間 (分)	17	17	10
20-600 Åの細孔容積 (cc/g)	0.95	0.88	0.79
dV/dD^* 最大値 (cc/g · Å)	0.013	0.018	0.016

*細孔容積の細孔直径に対する変化率

Fig. 2

表 2

	参考例		実施例			参考例	
	1	2	4	5	6	3	4
温度 (°C)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
pH	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
沈殿生成時間 (分)	5	10	15	20	25	30	35
20 - 600 Å の細孔容積 (cc/g)	0.24	0.48	1.01	0.95	0.81	0.73	0.71
dV/dD の最大値 (cc/g · Å)	0.009	0.012	0.013	0.014	0.018	0.028	0.036

Fig. 3

表3

	参考例	実施例	参考例		
	5	7	8	9	6
時間(分)	6.5 9.0 5	6.5 9.0 1.0	6.5 9.0 1.5	6.5 9.0 2.0	6.5 9.0 2.5
0.0 Åの細孔容積(cc/g)	0.34	0.79	0.83	0.80	0.74
D ₉₀ 大値(cc/g·Å)	0.019	0.012	0.016	0.017	0.020

Fig. 4

表4

	参考例	実施例			参考例
	7	10	11	12	8
温度 (°C)	70	70	70	70	70
pH	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
沈殿生成時間(分)	5	7	10	15	20
20-600Åの細孔容積 (cc/g)	0.43	0.75	0.79	0.75	0.72
dV/dD最大値 (cc/g·Å)	0.006	0.015	0.016	0.018	0.020

Fig. 5

表 5

		参考例			
		9	10	11	12
温度 (°C)		5.3	7.2	5.7	5.7
pH		9.0	9.0	8.0	9.7
沈殿生成時間 (分)		2.0	1.0	2.0	2.0
20 - 600 Å の細孔容積 (cc/g)		0.51	0.68	0.34	0.72
dV/dD最大値 (cc/g·Å)		0.012	0.027	0.007	0.030

Fig. 6

表6

実施例、参考例で得られた担体の細孔容積

	実施例		
	1	2	3
中央細孔径 (Å)	95	97	98
20-600 Åの細孔容積 (cc/g)	0.74	0.73	0.75
85-120 Åの細孔容積 (cc/g)	0.39	0.38	0.40
水安定性*	30	30	30

* 30個のペレットを水に漬けたときに割れなかつた個数

Fig. 7

表7

	参考例		実施例			参考例	
	1	2	4	5	6	3	4
径 (Å)	72	75	78	82	83	80	79
00 Åの細孔容積 (cc/g)	0.35	0.50	0.76	0.73	0.74	0.70	0.68
0 Åの細孔容積 (cc/g)	0.10	0.18	0.45	0.42	0.36	0.29	0.28
	14	15	30	30	30	30	30

Fig. 8

表 8

	参考例	実施例			参考例
	5	7	8	9	6
中央細孔径 (Å)	7.5	8.4	7.8	8.0	8.2
20 - 600 Å の細孔容積 (cc/g)	0.43	0.76	0.77	0.74	0.65
60 - 90 Å の細孔容積 (cc/g)	0.15	0.45	0.46	0.38	0.29
水安定性	14	30	30	30	30

Fig. 9

表9

	参考例	実施例			参考例
		7	10	11	
中央細孔径 (Å)	8.5	8.2	7.7	7.9	8.0
20-600 Åの細孔容積 (cc/g)	0.57	0.70	0.71	0.70	0.63
60-90 Åの細孔容積 (cc/g)	0.28	0.35	0.34	0.33	0.28
水安定性	1.7	3.0	3.0	3.0	3.0

Fig. 10

表10

	参考例			
	9	10	11	12
中央細孔径 (Å)	75	83	81	78
20-600 Åの細孔容積 (cc/g)	0.52	0.66	0.45	0.69
60-90 Åの細孔容積 (cc/g)	0.19	0.28	0.15	0.29
水安定性	25	30	13	30

Fig. 11

表1.1

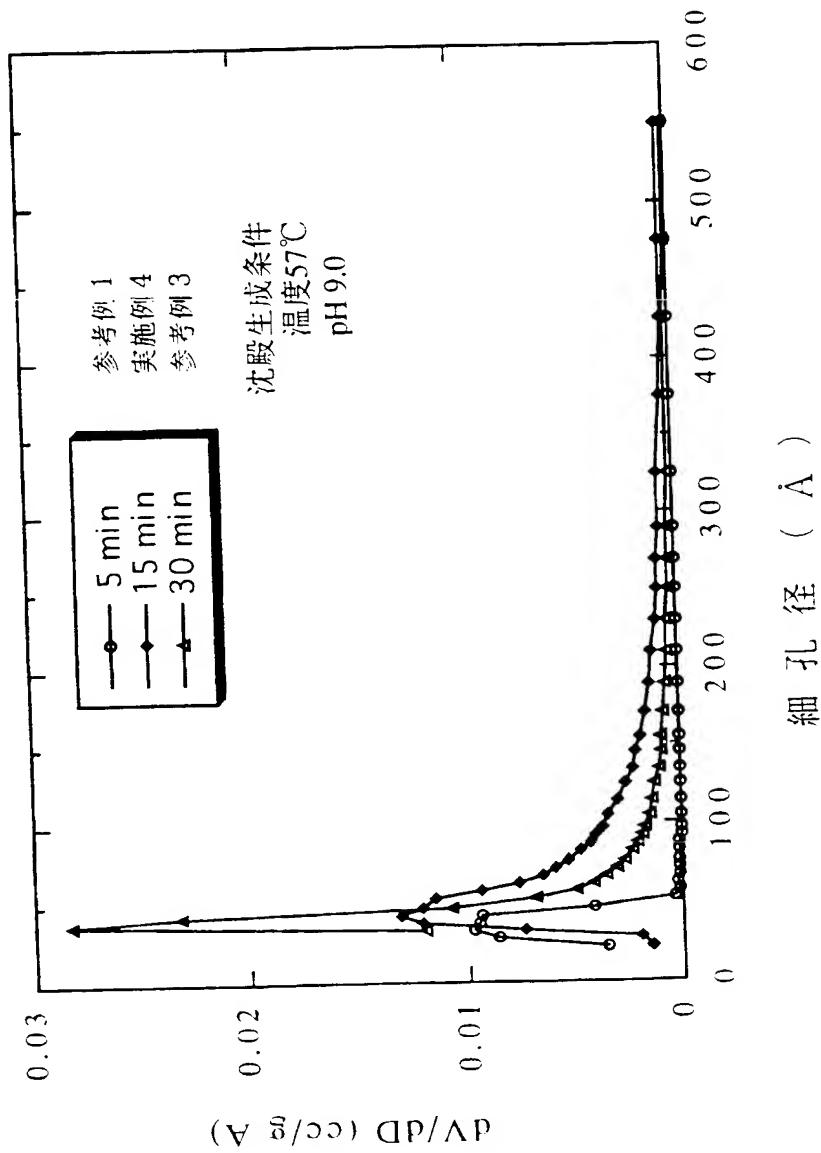
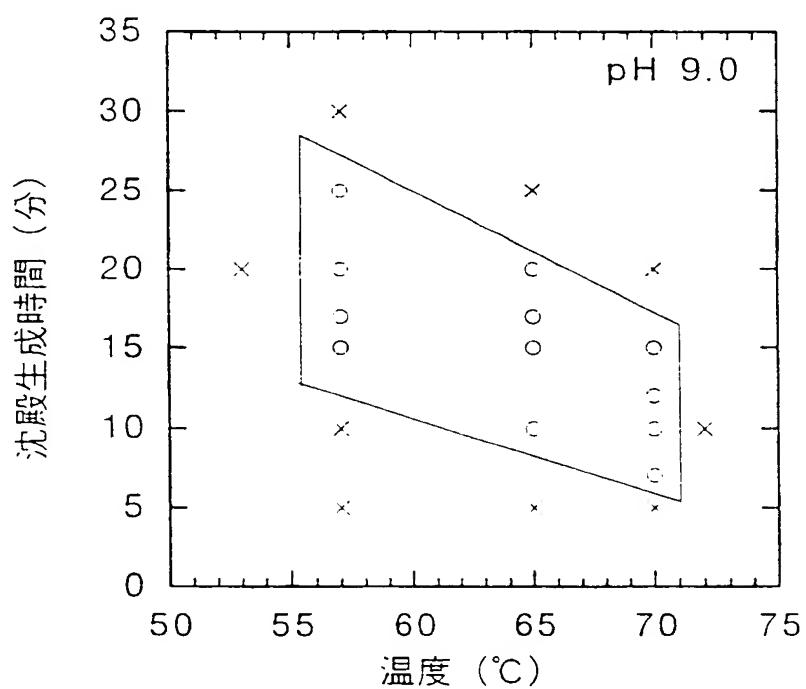


Fig. 12

表 1.2



12/12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01F7/14, B01J32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01F7/14, B01J32/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-268716, A (Japan Energy Corp.), 15 October, 1996 (15. 10. 96), Full text (Family: none)	1-11
A	JP, 58-190823, A (Chiyoda Corp.), 7 November, 1983 (07. 11. 83), Full text (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Name and mailing address of the ISA
Japanese Patent Office

Authorized officer

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C16 C01F7/14, B01J32/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C16 C01F7/14, B01J32/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-268716, A (株式会社 ジャパンエナジー) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 58-190823, A (千代田化工建設株式会社) 7. 11月. 1983 (07. 11. 83) 全文 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17. 10. 98

国際調査報告の発送日

27.10.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
八原 由美子



4G 9261

電話番号 03-3581-1101 内線 3417